



3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tomoyuki KAYAMA, et al.
SERIAL NO: 10/033,920
FILED: January 3, 2002
FOR: MOLTEN-SALT TYPE CATALYST

GAU: 1754
EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-008792	January 17, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED
APR 01 2002
TC 1700

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423



22850

10/033,920



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 1月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-008792

出 願 人
Applicant(s):

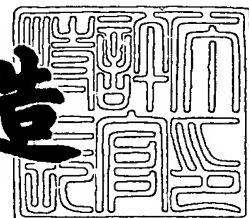
株式会社豊田中央研究所

RECEIVED
APR 01 2002
TC 1700

2001年12月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3112757

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011849

【提出日】 平成13年 1月17日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 53/86

【発明の名称】 溶融塩型触媒

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

 【氏名】 香山 智之

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

 【氏名】 新庄 博文

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

 【氏名】 榊原 雄二

【特許出願人】

 【識別番号】 000003609

 【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

 【代表者】 高橋 理一

【代理人】

 【識別番号】 100081776

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大川 宏

 【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶融塩型触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関からの排ガスに含まれるカーボンを主とする粒子状物質を浄化する触媒であって、固体担体と、該固体担体に担持される硝酸銀、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属の硝酸塩及び希土類元素の硝酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む触媒成分と、からなることを特徴とする溶融塩型触媒。

【請求項2】 前記固体担体は塩基性担体であることを特徴とする請求項1に記載の溶融塩型触媒。

【請求項3】 前記触媒成分は少なくともアルカリ金属の硝酸塩を含むことを特徴とする請求項1に記載の溶融塩型触媒。

【請求項4】 前記触媒成分は、酸化促進成分をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の溶融塩型触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジンなどの排ガスに含まれるパティキュレート（以下PMという）を排ガス温度域で効率よく浄化できる溶融塩型触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

ディーゼルエンジンの排ガス中には、カーボン、SOF（Soluble Organic Fraction）、高分子有機化合物、硫酸ミストなどからなるPMが含まれ、大気汚染及び人体への悪影響の面からPMの排出を抑制しようとする動きが高まっている。PMの排出を抑制するには、フィルタによってPMを捕捉する方法と、PMを燃焼除去する方法の2種類があり、それぞれのあるいは両方を組み合わせた技術開発が進められている。

【0003】

PMを燃焼するには、例えばPtなどの貴金属を担持した酸化触媒などを用いる

ことが考えられる。しかしながらこの場合は固相どうしの接触となるために、PMと触媒成分との接触確率が低く、PMを効率よく燃焼して浄化することは困難であった。特にPM中のカーボン成分については、Ptなど貴金属の効果はほとんど認められない。

【0004】

そこで触媒を液相としてPMと接触させることが想起され、例えばAppl.Cat.B 21(1999)35-49には、 $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CsVO}_3\text{-MoO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ などの溶融塩型触媒について報告されている。このような溶融塩型触媒では、カーボンの酸化力が強いこと、触媒の蒸散が少ないこと、燃焼温度が低いことなどが好ましい条件であり、この文献には $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 及び $\text{CsVO}_3\text{-MoO}_3$ が620K（347℃）以上で活性が高く、大気中で1025K（752℃）まで安定であって、好ましい触媒であることが記載されている。

【0005】

また特開平9-144528号公報には、融点が300～500℃であり、すすの燃焼において触媒活性を有する $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ などの共融組成物をモノリス体などのキャリアーに担持した触媒装置が開示されている。

【0006】

そして国際公開W000/43109号（PCT/JP00/00194）には、硝酸マグネシウムと炭酸マグネシウムを液溜に入れ、排ガスを約185～270℃で接触させることによってPMを燃焼除去できることが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ディーゼルエンジンからの排ガスの温度は300℃未満であるのが通常である。また始動時はさらに低い。そのため溶融塩型触媒の融点が300℃以上では、ディーゼルエンジンからの排ガス中で液相とならないために、PMを効率よく燃焼除去することが困難である。

【0008】

溶融塩は液相となる必要があるが、液相であるがために排ガス流と接触すると下流側へ流されて凝縮する恐れがある。そのために、国際公開W000/43109号に開

示の技術では液溜という原始的な技術を用いている。しかし自動車に搭載する上においては、排気圧力が上昇したり、走行時の振動などによって液面が不安定になるなど、実用的でない。

【0009】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、低温域でもPMを燃焼除去でき、かつ自動車の排気系に安定して配置できる実用的な溶融塩型触媒とすることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の溶融塩型触媒の特徴は、内燃機関からの排ガスに含まれるカーボンを中心とする粒子状物質を浄化する触媒であって、固体担体と、固体担体に担持される硝酸銀、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属の硝酸塩及び希土類元素の硝酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む触媒成分と、からなることにある。

【0011】

固体担体は塩基性担体であることが望ましい。また触媒成分は少なくともアルカリ金属の硝酸塩を含むことが望ましく、酸化促進成分をさらに含むことも望ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の溶融塩型触媒では、溶融塩を含む触媒成分が固体担体に担持されている。したがって溶融塩が液相となっても、固体担体との相互作用によって固体担体に付着した状態が維持され、下流側へ流されるような不具合が生じない。また触媒成分は常温では固体であるので、触媒の取り扱いも容易であり、排気流路への搭載も従来の三元触媒などと同様に行うことができる。

【0013】

そして本発明の溶融塩型触媒は、自動車のディーゼルエンジンの排ガス温度で溶融塩が溶融して液相となるためPMとの接触確率が高まり、PMの燃焼反応が生じる。また液相であるためにPMが捕集されやすく、これによっても接触確率

が高まる。したがってPMを効率よく燃焼除去することができる。そして硝酸リチウムなど特に低温で溶融する溶融塩を用いれば、低温域でPMと触媒との接触性が向上するため、低温域から高温域まで広い温度範囲でPMを燃焼除去することができる。

【0014】

さらに溶融塩として硝酸塩を用いているため、高温域で硝酸塩に分解が生じたとしても、排ガス中に含まれる窒素酸化物によって再び硝酸塩が生成する。これによって触媒が再生されるため耐久性に優れている。

【0015】

固体担体としては、従来の三元触媒などに用いられているアルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ、ゼオライトなどを用いることができるが、マグネシアスピネル、ジルコニア、アルカリ金属の酸化物、マグネシアなどのアルカリ土類金属の酸化物、ランタナ、ネオジウムなどの希土類元素の酸化物などの塩基性担体が特に好ましい。このような塩基性担体を用いることによって、触媒成分と担体との固相反応が抑制されるため耐久性が向上する。

【0016】

触媒成分は、硝酸銀、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属の硝酸塩及び希土類元素の硝酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む。アルカリ金属の硝酸塩としては、 KNO_3 、 CsNO_3 、 NaNO_3 、 LiNO_3 などが例示される。またアルカリ土類金属の硝酸塩としては、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などが例示され、希土類元素の硝酸塩としては、 $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}_2(\text{NO}_3)_3$ などが例示される。このうち一種のみを用いてもよいし、複数種類が複合化した複合硝酸塩を担持することもできる。複合硝酸塩とすることにより、溶融温度が低下する場合が多い。

【0017】

この複合硝酸塩としては、 $\text{AgNO}_3\text{-CsNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3\text{-KNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3\text{-NaNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3\text{-LiNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 、 $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2$ などが例示される。

$\text{O}_3)_2$, $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$, $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-Mg(NO}_3)_2$, $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-Sr(NO}_3)_2$, $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-Mg(NO}_3)_2$ などが好ましい。これらの複合硝酸塩を用いれば、溶融温度を 200℃以下とすることができる。

【 0 0 1 8 】

触媒成分中に含まれる硝酸塩としては、溶融温度が低く分解温度が高いものが望ましい。これにより広い温度範囲及び広い空間速度の排ガス中で PM を効率よく燃焼除去することができる。例えば上記した硝酸塩の中ではアルカリ金属の硝酸塩を含むものが好ましく、 LiNO_3 を含むものが最も好ましい。

【 0 0 1 9 】

硝酸塩の担持量は、固体担体に対して 1 重量%以上とすることが望ましい。担持量がこれより少ないと PM の燃焼が困難となる。また硝酸塩の担持量が多くなるほど PM の燃焼温度が低くなる傾向にあるが、120 重量%以上担持すると担体上での安定性が不十分となり下流に流されて凝集する場合があるので 120 重量%未満とすることが望ましい。

【 0 0 2 0 】

触媒成分は、酸化促進成分をさらに含むことが望ましい。この酸化促進成分により PM 中の SOF の酸化などによって PM の燃焼が促進される。酸化促進成分としては、Pt, Pd, Rh などの貴金属、あるいは CeO_2 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体, BaO, CaO, V_2O_5 , ZnO, WO_3 , MoO_3 , NiO, FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO, CoO, Co_3O_4 などの各種酸化物を用いることができる。中でも Pt を含むことが特に望ましい。Pt によって SOF の酸化とともに排ガス中の NO_x を還元する作用が奏され、また硝酸塩の近傍に Pt を担持すれば、高温時に分解した硝酸塩の再生が行われるため耐久性が向上する。

【 0 0 2 1 】

この酸化促進成分の担持量は、固体担体に対して、貴金属の場合には 0.1~10 重量%、各種酸化物の場合には 1~50 重量%の範囲が好ましい。この範囲より少ないと効果が発現されず、これ以上担持しても効果が飽和するとともに悪影響が現れる場合がある。

【 0 0 2 2 】

固体担体に硝酸塩を担持するには、硝酸塩の水溶液を固体担体に含浸させ、それを乾燥すればよい。また酸化促進成分を担持するには、その金属化合物の水溶液を用いて担持し、それを焼成すればよい。

【0023】

本発明の溶融塩型触媒の形状は特に制限されず、ペレット形状、フィルタ形状、フォーム形状、フロースルー型のモノリス形状などとすることができる。例えばフィルタ形状、モノリス形状あるいはフォーム形状とする場合には、その形状の基材表面に固体担体をコートし、それに硝酸塩を担持して製造することができる。なお排ガスが乱流となる形状とするのが望ましく、フォーム形状とするのが特に望ましい。また基材の材質としては、従来の三元触媒などと同様に耐熱性セラミックス、メタルなどを用いることができる。

【0024】

また例えば、内部が流体通路を構成する筒体と、筒体の内径より小さな最大直径をもつ塊状体と、板状をなし最大面積を有する縦大表面が筒体の中心軸方向に略平行で塊状体及び筒体の内表面と接触して塊状体と筒体の内表面の間に配置された縦板と、板状をなし最大面積を有する横大表面が筒体の中心軸方向に略垂直で縦板と当接するとともに塊状体及び筒体の内表面と接触する横板と、からなるユニットと、よりなり、ユニットが筒体の中心軸方向に直列に1個又は複数個充填された充填構造体を用い、塊状体、縦板及び横板を担体としてそれぞれに触媒成分を担持してなる触媒とすることも好ましい。このようにすれば、筒体内を流れる排ガスは乱流となり、かつ排ガスと担体との接触面積もきわめて大きくなるので、排ガス中のPMを効率よく燃焼除去することができる。

【0025】

【実施例】

以下、試験例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0026】

<試験例1>

表1に示す各種溶融塩の触媒粉末を用意し、それぞれの触媒粉末とカーボンブラックを、重量比で触媒粉末：カーボンブラック＝2：1となるようにそれぞれ

混合した。そして示差熱分析及び熱重量分析により、溶融温度とカーボンブラックが50%酸化された温度とをそれぞれ測定し、結果を図1に示す。

【0027】

図1より、硝酸塩系の溶融塩（a-j）は、従来型の酸化物系溶融塩（A-D）と比較して溶融温度、カーボン燃焼温度共に低く、PM燃焼用触媒として優れた性能を有していることがわかる。

【0028】

【表1】

記号	溶融塩種
a	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
b	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
c	KNO_3
d	$\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$
e	$\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$
f	NaNO_3
g	AgNO_3
h	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
i	CsNO_3
j	LiNO_3
A	V_2O_5
B	KCl-KVO_3
C	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$
D	$\text{CsVO}_3\text{-MoO}_3$

【0029】

<試験例2>

図2に示す各種溶融塩の触媒粉末を用意し、それぞれの触媒粉末とカーボンブラックを、重量比で触媒粉末：カーボンブラック＝2：1となるようにそれぞれ混合した。そして示差熱分析及び熱重量分析により、溶融温度とカーボンブラックが燃焼する温度範囲及びカーボンブラックが50%酸化された温度をそれぞれ測定し、結果を図2に示す。図2は一部図1と重複し、白四角の範囲がPMを燃焼できる温度域を示している。なおblankとしてカーボンブラックのみについても同様に測定している。

【0030】

図2より、硝酸塩系の溶融塩と混合することでカーボンブラックの燃焼温度域が低下し、 LiNO_3 が特に好ましいことがわかる。

【0031】

国際公開W000/43109号（PCT/JP00/00194）には、硝酸マグネシウム触媒粉末を用いると260～300℃でPMが酸化されるとの記載があるが、これは液溜を用いた触媒がきわめて多い場合についていえることであり、触媒粉末：カーボンブラック＝2：1程度の触媒量が少ない範囲では、アルカリ金属の硝酸塩が特に効果的であり、硝酸マグネシウムには効果のないことがわかる。つまり国際公開W000/43109号（PCT/JP00/00194）は大量の溶融塩で少量のPMを燃焼させるという技術思想であるのに対し、本願では少量の溶融塩でPMを連続的に燃焼させることを技術思想としている。

【0032】

（実施例1）

所定量のマグネシアスピネル粉末に対し、所定濃度の KNO_3 水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥して本実施例の触媒を調製した。 KNO_3 の担持量は、マグネシアスピネル担体100gに対して4gである。

【0033】

この触媒について、 KNO_3 の融点（339℃）を超える600℃にて3時間保持する耐久試験を行い、その後X線回折で観察したところ、担体との反応は生じていないことがわかった。また KNO_3 の分解温度（400℃）を超えているにもかかわらず

KNO_3 の分解は部分的にしか進んでおらず、担体により安定化されていることがわかった。

【0034】

(比較例1)

所定量の Al_2O_3 粉末に対し、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥して本比較例の触媒を調製した。Ptの担持量は、 Al_2O_3 担体 100 g に対して 2 g である。

【0035】

(比較例2)

所定量の Al_2O_3 粉末に対し、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥・焼成した。その後所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥・焼成して本比較例の触媒を調製した。 Al_2O_3 担体 100 g に対してPtの担持量は 2 g、Baの担持量は 0.2モルである。

【0036】

(比較例3)

所定量の CeO_2 粉末に対し、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥・焼成して本比較例の触媒を調製した。Ptの担持量は、 CeO_2 担体 100 g に対して 2 g である。

【0037】

(比較例4)

所定量の SiO_2 粉末に対し、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥・焼成して本比較例の触媒を調製した。Ptの担持量は、 SiO_2 担体 100 g に対して 2 g である。

【0038】

<試験例3>

上記した実施例1及び比較例1～4の触媒粉末とカーボンブラックを、重量比で触媒粉末：カーボンブラック＝2：1となるようにそれぞれ混合し、 O_2 を10%含むHeガス雰囲気下にて40℃/分の速度で昇温しながら、発生する CO_2 の量を連続的に測定した。なおブランクとして、カーボンブラックのみについても測定し

た。各温度における CO_2 発生率を算出し、結果を図 3 に示す。

【 0 0 3 9 】

図 3 より、実施例 1 の触媒は、従来の酸化触媒及び NO_x 吸蔵還元型触媒である比較例の触媒に比べて燃焼温度が約 150°C 低下していることがわかる。また各比較例の触媒は、カーボンブラックの酸化にはほとんど寄与しないこともわかる。

【 0 0 4 0 】

(実施例 2)

フォーム形状の基材を用意し、マグネシアスピネル粉末をウェットコートしてコート層を形成した。コート量は基材 1 リットルに対して 100 g とした。次いで所定濃度の KNO_3 水溶液の所定量をコート層に含浸させ、それを乾燥して本実施例の触媒を調製した。 KNO_3 の担持量は、基材 1 リットルに対して 20 g である。

【 0 0 4 1 】

(実施例 3)

KNO_3 水溶液に代えて LiNO_3 水溶液を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして本実施例の触媒を調製した。 LiNO_3 の担持量は、基材 1 リットルに対して 20 g である。

【 0 0 4 2 】

(比較例 5)

マグネシアスピネル粉末に代えて Al_2O_3 粉末、 TiO_2 粉末、 CeO_2 粉末及び Rh 担持 ZrO_2 粉末の混合粉末を用いたこと以外は実施例 2 と同様にしてコート層を形成した。次いで所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥・焼成した。その後所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させて乾燥・焼成し、次いで酢酸リチウム水溶液及び酢酸カリウム水溶液を用いて Li と K を同様に担持して、本比較例の触媒を調製した。基材 1 リットルに対して、Pt は 2 g、Ba は 0.2 モル、Li 及び K はそれぞれ 0.1 モル、Rh は 0.5 g それぞれ担持されている。

【 0 0 4 3 】

< 試験例 4 >

実施例 2 ～ 3 及び比較例 5 の触媒をディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ装

着し、エンジン回転数 2500rpm、トルク3.2kgm、排ガス温度 200℃の条件で触媒にPMをそれぞれ捕集した。そしてPMが捕集された各触媒を取り出し、 O_2 を10%含む N_2 ガス雰囲気下にて20℃/分の速度で昇温しながら、発生する CO_2 の量を連続的に測定した。またブランクとして、コート層も触媒成分ももたない基材についても同様にPMを捕集し、発生する CO_2 量を測定した。結果を図4に示す。なお図4において、縦軸は発生した CO_2 の体積%である。

【0044】

図4では、 CO_2 の発生温度に二つの山が存在しているのが認められる。450℃以下における CO_2 はPM中のSOF成分の燃焼によって生成したものであり、それ以上の温度における CO_2 はPM中のカーボン成分の燃焼によって生成したものである。そこで図4におけるカーボン燃焼のピーク温度を抽出して、図5に示す。

【0045】

図4より、比較例5の触媒ではSOF成分の燃焼による CO_2 が多く発生し、その燃焼温度が300℃程度と低い。これは担持されている貴金属成分による高い酸化活性によるものである。しかし比較例5の触媒では、図5にも示すようにカーボン成分の燃焼温度は610℃であり、ブランクの630℃と比べるとカーボン成分の燃焼効果はほとんど認められない。

【0046】

それに対し実施例2～3の触媒では、ブランクに比べてカーボン成分の燃焼温度が大きく低下していることが認められ、PM燃焼触媒として高い性能を有していることが明らかである。

【0047】

(比較例6)

マグネシアスピネル粉末に代えて Al_2O_3 粉末を用いたこと以外は実施例2と同様にしてコート層を形成し、次いで所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥・焼成して本比較例の触媒を調製した。Ptの担持量は、基材1リットルに対して2gである。

【0048】

(比較例7)

マグネシアスピネル粉末に代えて $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体粉末を用いたこと以外は実施例 2 と同様にしてコート層を形成し、次いで所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、それを乾燥・焼成して本比較例の触媒を調製した。Pt の担持量は、基材 1 リットルに対して 2 g である。

【 0 0 4 9 】

< 試験例 5 >

実施例 2 及び比較例 6、7 の触媒をディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ装着し、試験例 4 と同様にして触媒に PM をそれぞれ 1 時間捕集した。捕集された PM 量を測定し、結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

	触媒成分／担体	PM 捕集量
実施例 2	$\text{KNO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	0.11 g
比較例 6	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.08 g
比較例 7	$\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	0.07 g

【 0 0 5 1 】

表 2 より、実施例 2 の触媒が最も PM の捕集量が多い。これは触媒成分が溶融して液相となったためであり、本発明の触媒は PM をよく捕捉できることがわかる。

【 0 0 5 2 】

(実施例 4)

KNO_3 の担持量を基材 1 リットル当たり 100 g としたこと以外は実施例 2 と同様にして本実施例の触媒を調製した。

【 0 0 5 3 】

(実施例 5)

KNO_3 水溶液に代えて LiNO_3 水溶液を用い、かつ LiNO_3 の担持量を基材 1 リットル当たり 100 g としたこと以外は実施例 2 と同様にして本実施例の触媒を調製した。

【 0 0 5 4 】

<試験例 6>

実施例 4～5 及び比較例 5 の触媒とブランクの基材をディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ装着し、試験例 4 と同様にして発生する CO_2 量を測定した。結果を図 6 に示す。さらに図 6 におけるカーボン燃焼のピーク温度を抽出して、図 7 に示す。

【0055】

図 4 と図 6 の比較及び図 5 と図 7 の比較より、硝酸塩の担持量が多くなるほどカーボン燃焼温度域が低温側へ移行し、かつカーボン燃焼による CO_2 の発生量も多くなっていることが認められる。

【0056】

【発明の効果】

すなわち本発明の溶融塩型触媒によれば、低温域でも PM を燃焼除去でき、かつ自動車の排気系に安定して配置することができるので、きわめて実用的である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】各溶融塩の溶融温度と PM50%酸化温度との関係を示すグラフである。

【図 2】各溶融塩の溶融温度、PM50%酸化温度及び PM 燃焼温度域を示すグラフである。

【図 3】実施例及び比較例の溶融塩型触媒の CO_2 が発生するピーク温度を示すグラフである。

【図 4】実施例及び比較例の溶融塩型触媒の温度と発生 CO_2 量の関係を示すグラフである。

【図 5】実施例及び比較例の溶融塩型触媒のカーボン燃焼ピーク温度を示すグラフである。

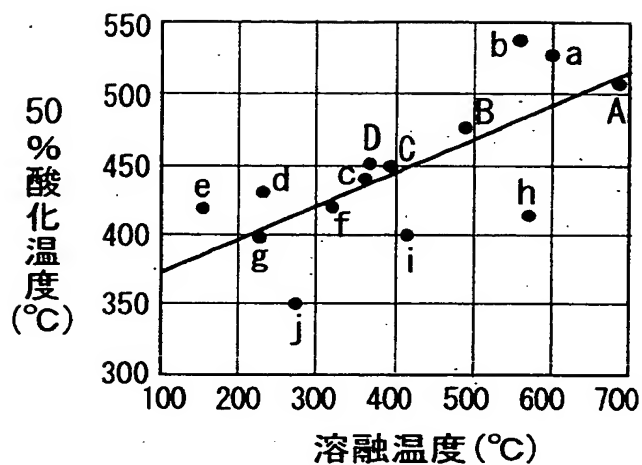
【図 6】実施例及び比較例の溶融塩型触媒の温度と発生 CO_2 量の関係を示すグラフである。

【図 7】実施例及び比較例の溶融塩型触媒のカーボン燃焼ピーク温度を示すグラフである。

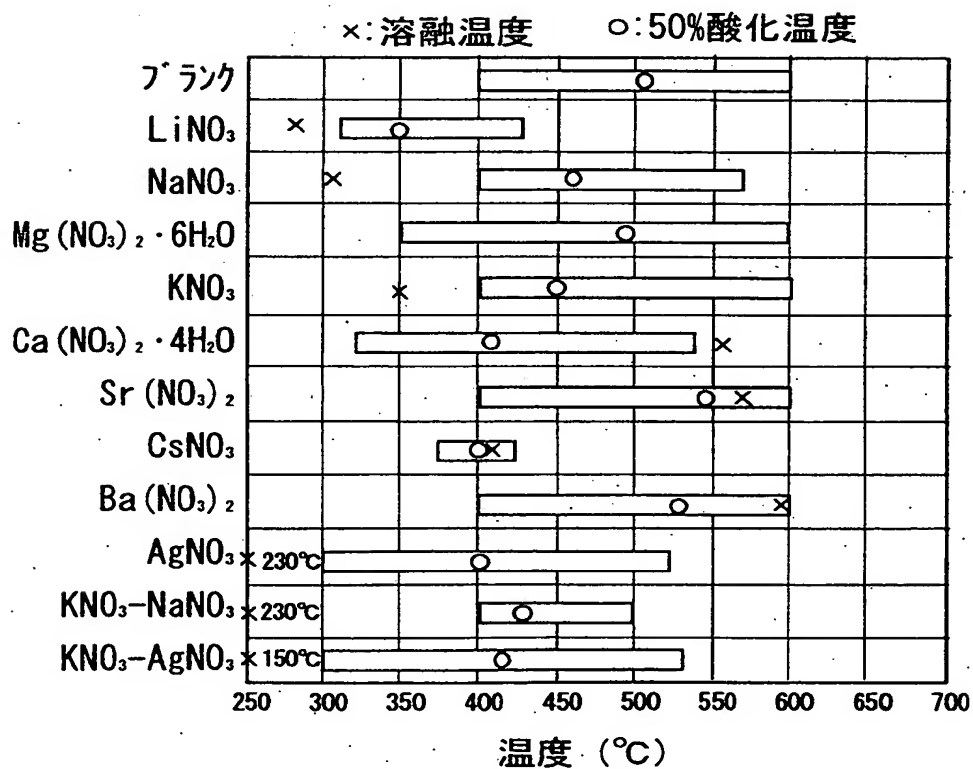
【書類名】

図面

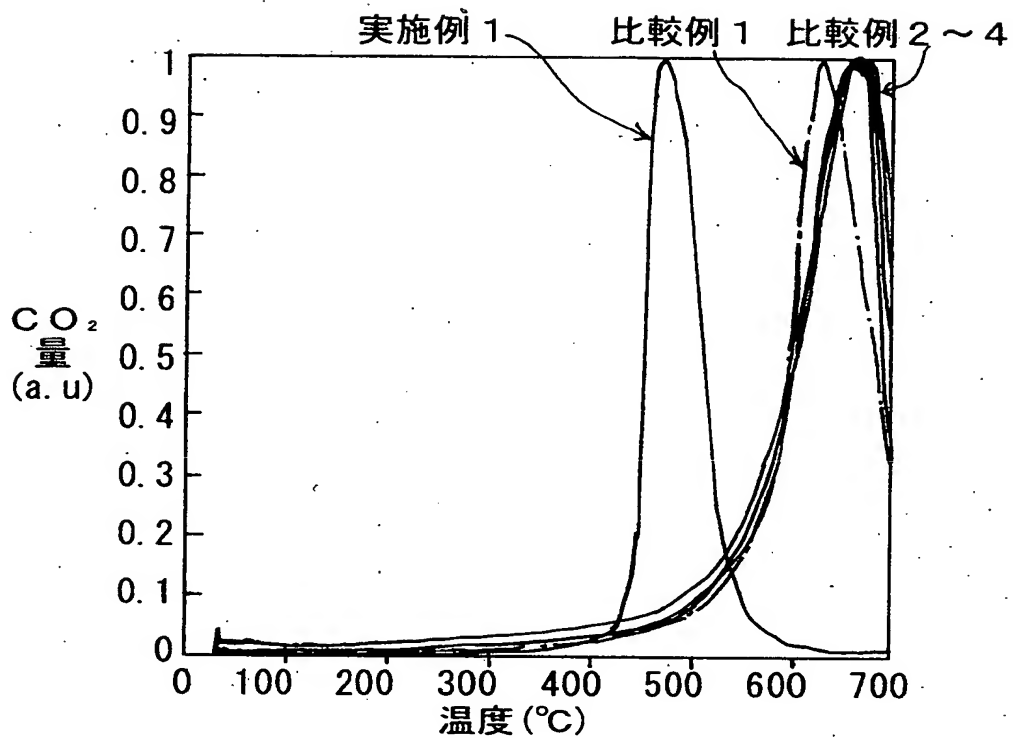
【図1】



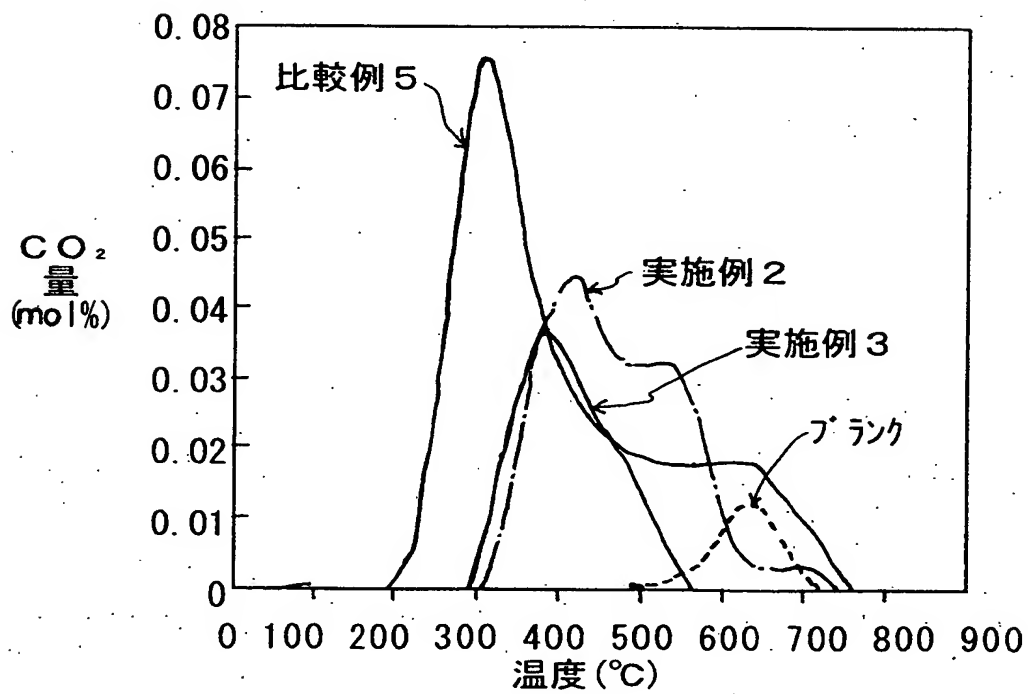
【図2】



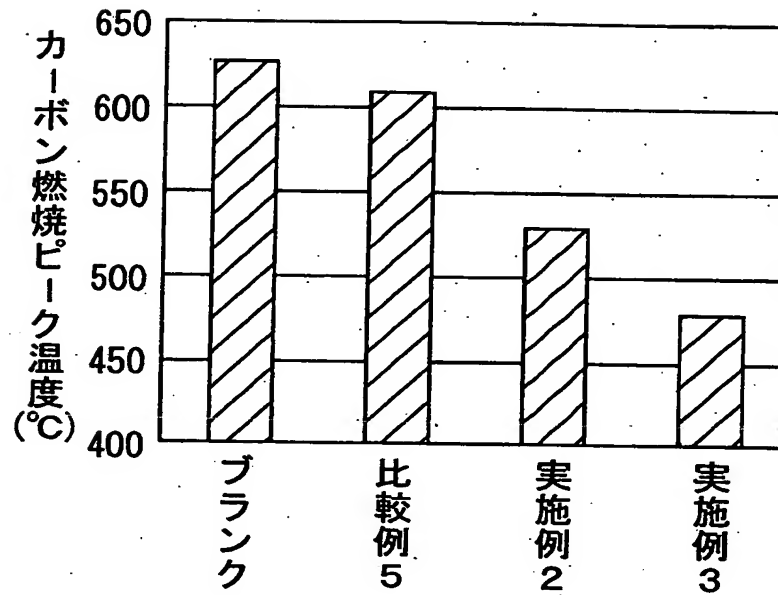
【図3】



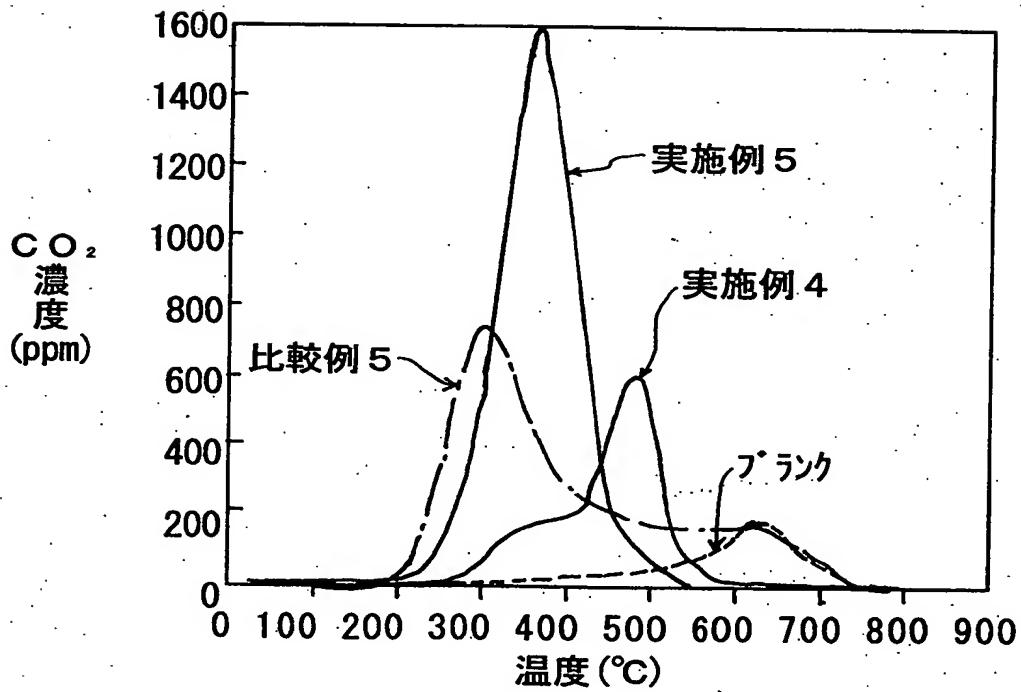
【図4】



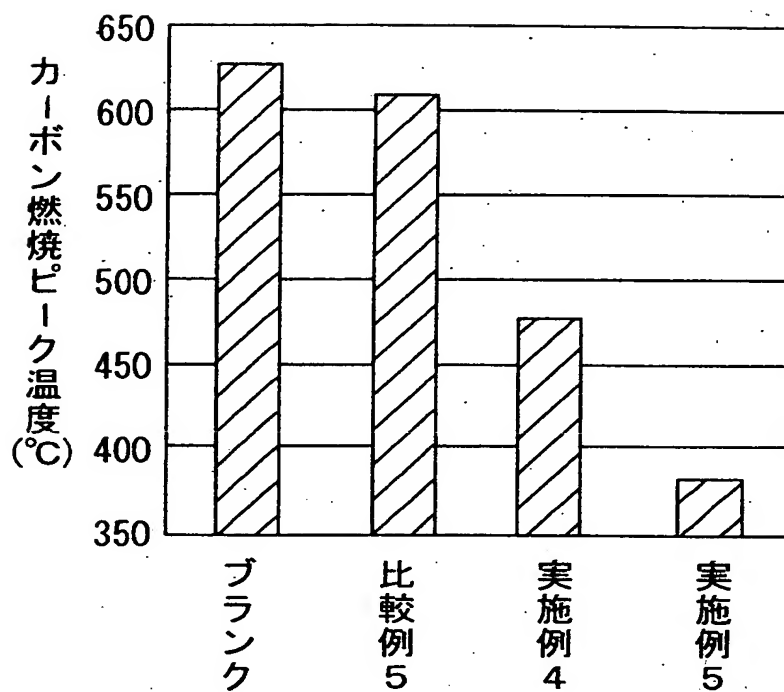
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温域でもPMを燃焼除去でき、かつ自動車の排気系に安定して配置できる実用的な溶融塩型触媒とする。

【解決手段】 固体担体と、固体担体に担持され硝酸銀、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属の硝酸塩及び希土類元素の硝酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む触媒成分と、からなる。

自動車のディーゼルエンジンの排ガス温度で溶融塩が溶融して液相となるためPMとの接触確率が高まり、PMの燃焼反応が生じる。また液相であるためにPMが捕集されやすく、これによっても接触確率が高まる。したがってPMを効率よく燃焼除去することができる。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名 株式会社豊田中央研究所